

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-012363

出 願 人

Applicant(s):

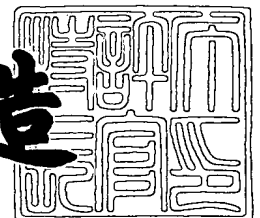
本田技研工業株式会社  
ジェイエスアール株式会社

J1040 U.S. PTO  
10/051199  
01/22/02

2001年11月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3103900

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSF52601HT

【提出日】 平成13年 1月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/02

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

    【氏名】 七海 昌昭

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

    【氏名】 松尾 順二

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

    【氏名】 相馬 浩

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

    【氏名】 斉藤 信広

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 後藤 幸平

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 真坂 房澄

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077805

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 辰彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100077665

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 剛宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015174

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711295

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】

電極構造体及びそれを備える固体高分子型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一対の電極と両電極に挟持された電解質膜とからなり、両電極と該電解質膜とが一体的に結合された電極構造体において、

前記電解質膜は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなる高分子電解質膜であり、

該高分子電解質膜の一方の面に、 $0.5 \text{ mg/cm}^2$ の白金触媒を含む電極を設け、該高分子電解質膜を該電極と反対側の面で pH 1 の硫酸水溶液に接触させると共に、該電極に窒素ガスを流通した状態で、該硫酸水溶液と該電極との間に印加する電圧を  $-0.1 \sim -0.7 \text{ V}$  まで連続的に変化させたときに、プロトンの吸着側のピーク面積を該電極構造体の面積で除した値で表される単位面積当たりの電荷量が  $0.09 \sim 0.18 \text{ C/cm}^2$  の範囲となるように、該ポリアリーレン系重合体をスルホン化したものであることを特徴とする電極構造体。

【請求項 2】

前記電解質膜は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位 5 ～ 70 モル % と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位 30 ～ 95 モル % とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなることを特徴とする請求項 1 記載の電極構造体。

【請求項 3】

前記電子吸引性基は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$  ( $p$  は 1 ～ 10 の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$  からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の 2 価の電子吸引性基であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の電極構造体。

【請求項 4】

前記高分子電解質膜を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、置

換基または主鎖の一部にパーフルオロアルキレン構造を備えるものを除くスルホン化物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項記載の電極構造体。

【請求項 5】

前記高分子電解質膜を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、ベンゾフェノン-4, 4'-ジイル構造の芳香族化合物単位 7~35 モル%と、4'-フェノキシベンゾフェノン-2, 5-ジイル構造の芳香族化合物単位 65~93 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の電極構造体。

【請求項 6】

前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、1.5~3.0 meq/g のイオン交換容量を有することを特徴とする請求項 5 記載の電極構造体。

【請求項 7】

前記高分子電解質膜を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物が、該芳香族化合物間を少なくとも 1 つ以上のエーテル結合で結合した芳香族化合物単位 3~60 モル%と、電子吸引性を有さない芳香族化合物単位 40~97 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項記載の電極構造体。

【請求項 8】

前記高分子電解質膜を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、ビス(ベンゾイル)ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイル構造の芳香族化合物単位 3~40 モル%と、4'-フェノキシベンゾフェノン-2, 5-ジイル構造の芳香族化合物単位 60~97 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物であることを特徴とする請求項 7 記載の電極構造体。

【請求項 9】

前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、1.5~3.0 meq/g のイオン交換容量を有することを特徴とする請求項 8 記載の電極構造体。

【請求項 10】

一対の電極と両電極に挟持された電解質膜とが一体的に結合された電極構造体を備える固体高分子型燃料電池において、

前記電解質膜は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位 5 ～ 7 0 モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位 3 0 ～ 9 5 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなる高分子電解質膜であり、

該高分子電解質膜の一方の面に、 $0.5 \text{ mg/cm}^2$ の白金触媒を含む電極を設け、該高分子電解質膜を該電極と反対側の面で pH 1 の硫酸水溶液に接触させると共に、該電極に窒素ガスを流通した状態で、該硫酸水溶液と該電極との間に印加する電圧を  $-0.1 \sim -0.7 \text{ V}$  まで連続的に変化させたときに、プロトンの吸着側のピーク面積を該電極構造体の面積で除した値で表される単位面積当たりの電荷量が  $0.09 \sim 0.18 \text{ C/cm}^2$  の範囲となるように、該ポリアリーレン系重合体をスルホン化したものであることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質膜を備える電極構造体及び該電極構造体を備える固体高分子型燃料電池に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化しており、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目され、広範に開発されていると共に、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

##### 【0003】

前記固体高分子型燃料電池は、一対の電極の間にイオン透過可能な高分子電解質膜を挟持させた構成の電極構造体を備え、前記高分子電解質膜としてパーフル

オロアルキレン系高分子化合物等をスルホン化してプロトン伝導性を付与したものが用いられている。前記パーフルオロアルキレンスルホン酸ポリマーは、前記プロトン伝導性と、フッ素樹脂としての耐薬品性とを併せ備えており、例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名）が広く利用されている。

#### 【0004】

前記構成の電極構造体は、従来、一对の電極の間に前記高分子電解質膜を配置した状態で、前記電極及び高分子電解質膜を、該高分子電解質膜を構成する樹脂の軟化点以上の温度でホットプレスすることにより製造されている。

#### 【0005】

しかしながら、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸ポリマーを用いた電極構造体は高価であることから、安価に製造することができる電極構造体が求められている。併せて、電極構造体には、燃料電池の高出力化の要求に応じて、高温下での運転に耐えるような高い耐熱性を有することも求められている。安価に製造することができるポリマーを用いた電極構造体は種々提案されているが、高温下にさらされても高い発電性能を有する電極構造体は得られていない。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、安価に製造することができ、耐熱性の高い固体高分子型燃料電池用電極構造体及び優れた発電性能を備える固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

かかる目的を達成するために、本発明の電極構造体は、一对の電極と両電極に挟持された電解質膜とからなり、両電極と該電解質膜とが一体的に結合された電極構造体において、前記電解質膜は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなる高分子電解質膜であり、該高分子電解質膜の一方の面に、 $0.5 \text{ mg/cm}^2$ の白金触媒を含む電極を設け、該高分子電解質膜を該電極と反対側の面でpH1の硫酸水溶液に接触させると共に、該電極に

窒素ガスを流通した状態で、該硫酸水溶液と該電極との間に印加する電圧を $-0.1 \sim -0.7$  Vまで連続的に変化させたときに、プロトンの吸着側のピーク面積を該電極構造体の面積で除した値で表される単位面積当たりの電荷量が $0.09 \sim 0.18 \text{ C/cm}^2$ の範囲となるように、該ポリアリーレン系重合体をスルホン化したものであることを特徴とする。

## 【0008】

本発明の電極構造体に用いる高分子電解質膜は、前記両芳香族化合物単位からなる前記ポリアリーレン系重合体をスルホン化することにより得られる。前記スルホン化は、前記条件下に測定される単位面積当たりの電荷量（以下、「Q値」と略記することがある）を $0.09 \sim 0.18 \text{ C/cm}^2$ の範囲となるように、前記ポリアリーレン系重合体の構造と、該ポリアリーレン系重合体の構造から規定される該ポリアリーレン系重合体に導入されるスルホン酸の量とを調整することにより、高温においても高分子構造が分解することのないスルホン化物が得られる。前記高分子電解質膜は、電極構造体としたときのQ値が $0.09 \text{ C/cm}^2$ 未満となるような前記ポリアリーレン系重合体からのスルホン化物では、該ポリアリーレン系重合体に導入されるスルホン酸基の量が少なく、所望の発電性能が得られない。また、前記高分子電解質膜は、電極構造体としたときのQ値が $0.18 \text{ C/cm}^2$ を超えるような前記ポリアリーレン系重合体からのスルホン化物では、該ポリアリーレン系重合体に導入されるスルホン酸基の量が多くなるに従って水溶性となる傾向があり、或いは水溶性とならないまでもスルホン酸基が熱分解しやすくなるため、熱分解温度が低下するという問題がある。すなわち、製造過程または運転中において高温にさらされた場合に高分子構造の一部が熱分解し易くピンホール等の欠陥を生じるために、所望の発電性能を得ることができない。

## 【0009】

前記ポリアリーレン系重合体において、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位はスルホン化を受けることがなく、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位のみがスルホン化を受ける。そこで、前記両芳香族化合物単位のモル比を前記範囲で調整することにより、該ポリアリーレン系重合体に導入可能と



なるスルホン酸基の量自体を制御して、該ポリアリーレン系重合体を前記範囲のQ値を容易に達成できるものとすることができる。

#### 【0010】

前記ポリアリーレン系重合体は、前記両芳香族化合物単位の間を前記範囲で調整することにより、その後のスルホン化で、前記電極構造体が前記範囲のQ値を備えるものとすることができる。また、前記両芳香族化合物単位の間を前記範囲で調整して得られた前記ポリアリーレン系重合体に対するスルホン化条件を調整することによっても、前記電極構造体が前記範囲のQ値を備えるものとすることができる。

#### 【0011】

前記ポリアリーレン系重合体は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位が70モル%を超え、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位が30モル%未満であるときには、導入可能となるスルホン酸基の量が少なく、電極構造体のQ値を $0.09\text{C}/\text{cm}^2$ 以上とすることができない。また、前記ポリアリーレン系重合体は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位が5モル%未満で、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位が95モル%を超えるときには、導入可能となるスルホン酸基の量が過剰となり、電極構造体のQ値を $0.18\text{C}/\text{cm}^2$ 以下とすることが難しい。

#### 【0012】

本発明の電極構造体は、前記ポリアリーレン系重合体が前記のように適切にスルホン化されてなる高分子電解質膜と、電極とを一体化させているため、優れた発電性能を得ることができる。

#### 【0013】

前記主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位に用いる前記電子吸引性基としては、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ （ $p$ は1～10の整数である）、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選ばれた少なくとも1種の2価の電子吸引性基を挙げることができる。

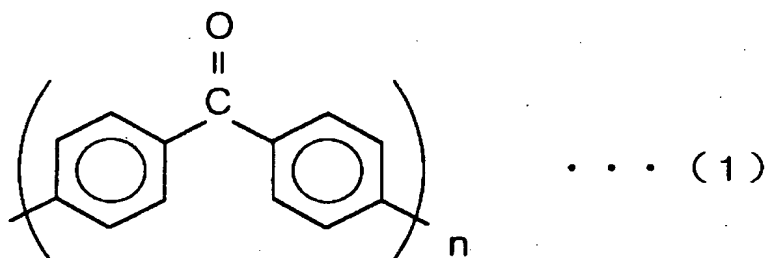
#### 【0014】

前記高分子電解質膜を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物として

は、例えば、次式(1)に示すベンゾフェノン-4,4'-ジイル構造の芳香族化合物単位7~35モル%と、次式(2)に示す4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5-ジイル構造の芳香族化合物単位65~93モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物を挙げることができる。

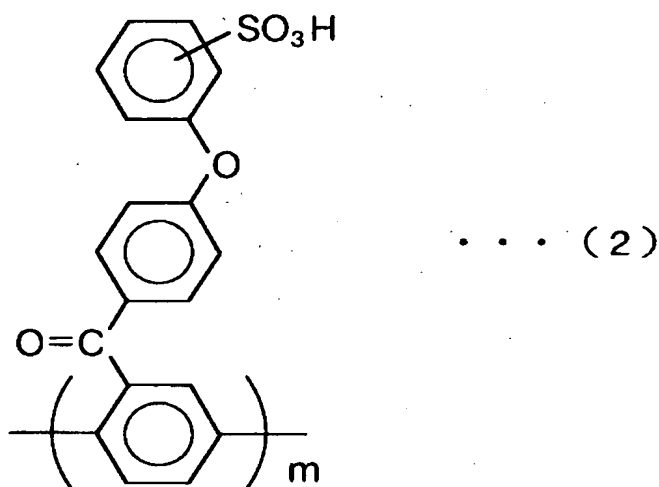
【0015】

【化1】



【0016】

【化2】



【0017】

尚、前記ベンゾフェノン-4,4'-ジイル構造の芳香族化合物単位は、2つのベンゼン環を電子吸引性基である-CO-基で結合し、かつ4,4'-位で芳香族単位の重合反応に関与することにより、主鎖に電子吸引性基を有する構成となる。また、前記4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5-ジイル構造の芳香族化合物単位は、ベンゾフェノン残基の2,5-位で芳香族単位の重合反応に関与して主鎖を構成することにより、主鎖に電子吸引性基を有さない構成となる

【0018】

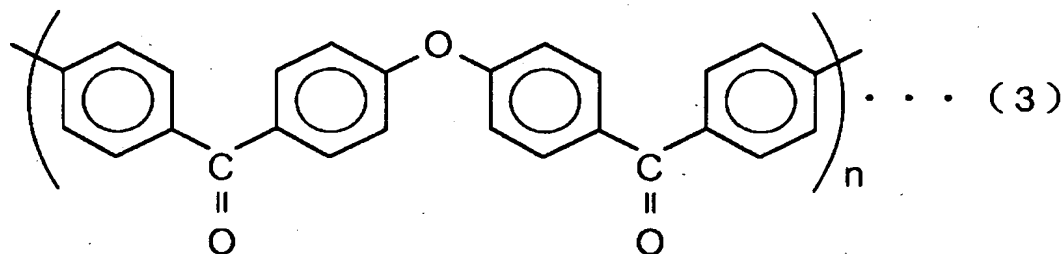
前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、前記高分子電解質膜として用いられたときに、前記電極構造体としたときに前記範囲のQ値を得るために、1.5～3.0 meq/gのイオン交換容量を有することが好ましい。

【0019】

また、前記高分子電解質膜を構成するポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物が、該芳香族化合物間を少なくとも1つ以上のエーテル結合で結合した芳香族化合物単位3～40モル%と、電子吸引性を有さない芳香族化合物単位60～97モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物であってもよく、このようなスルホン化物として、例えば、次式(3)で示されるビス(ベンゾイル)ジフェニルエーテル-4,4'-ジイル構造の芳香族化合物単位3～40モル%と、前式(2)で示される4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5-ジイル構造の芳香族化合物単位60～97モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物を挙げることができる。

【0020】

【化3】



【0021】

尚、前記ビス(ベンゾイル)ジフェニルエーテル-4,4'-ジイル構造の芳香族単位は、前記式(3)に示すように、電子吸引性を有する2つのベンゾフェノン間をエーテル結合で結合した構成を備えている。

【0022】

前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、前記高分子電解質膜として用

いられたときに、前記電極構造体としたときに前記範囲のQ値を得るために、 $1.5 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ のイオン交換容量を有することが好ましい。

#### 【0023】

本発明の固体高分子型燃料電池は、前記構成の電極構造体を備えることを特徴とする。固体高分子型燃料電池は、前述のように $0.09 \sim 0.18 \text{ C/cm}^2$ の範囲のQ値を備える電極構造体を用いることにより、優れた発電性能を得ることができる

#### 【0024】

##### 【発明の実施の形態】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本実施形態の固体高分子型燃料電池に用いる電極構造体の構成を示す説明的断面図であり、図2は図1示の電極構造体における単位面積当たりの電荷量を測定する装置の説明図、図3は図2の装置による電極の単位面積当たりの電荷量の測定例を示すグラフである。

#### 【0025】

本実施形態の高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池は、図1に示す構成の電極構造体を備えている。前記電極構造体は、酸素極1と燃料極2との間に高分子電解質膜3が挟持されており、酸素極1と燃料極2とは、いずれも拡散層4と、拡散層4上に形成された触媒層5とを備え、触媒層5側で高分子電解質膜3に接している。また、拡散層4はカーボンペーパー6と、下地層7とからなる。

#### 【0026】

前記電極構造体において、下地層7は、例えば所定の重量比で混合したカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）とをエチレングリコール等の有機溶媒に均一に分散したスラリーを、カーボンペーパー6の片面に塗布、乾燥することにより形成される。尚、カーボンペーパー6は、酸素極1では空気等の酸素含有気体が流通される酸素通路1aを、燃料極2では水素等の燃料ガスが流通される燃料通路2aを、下地層7側に備えている。また、触媒層5は、例えばカーボンブラックに所定の重量比で白金を担持させた触媒粒子をイオン伝導

性バインダーと均一に混合した触媒ペーストを、下地層 7 上に塗布、乾燥することにより形成される。

【0027】

そして、高分子電解質膜 3 を、酸素極 1、燃料極 2 の触媒層 5 に挟持させた状態でホットプレスすることにより、前記電極構造体が形成される。

【0028】

次に、前記電極構造体における高分子電解質膜 3 の構成について説明する。

【0029】

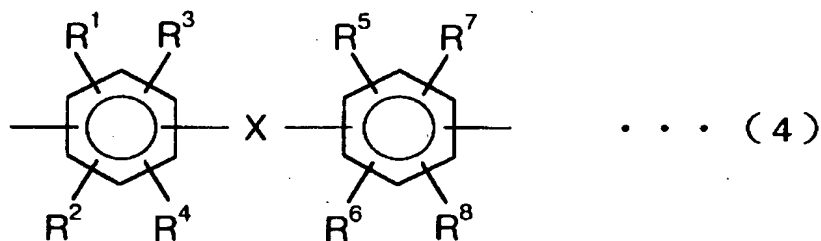
本実施形態の電極構造体における高分子電解質膜 3 は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位（以下、「単位 A」と略記する）と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位（以下、「単位 B」と略記する）とからなるポリアリーレン系重合体スルホン化物が用いられる。

【0030】

ここで、前記ポリアリーレン系重合体スルホン化物を構成する単位 A としては、例えば、下記一般式（4）で表わされる芳香族単位を挙げることができる。

【0031】

【化 4】



【0032】

一般式（4）中の  $\text{---X---}$  として、例えば、 $\text{---CO---}$ 、 $\text{---CONH---}$ 、 $\text{---(CF}_2)_p\text{---}$ 、 $\text{---C(CF}_3)_2\text{---}$ 、 $\text{---COO---}$ 、 $\text{---SO---}$  および  $\text{---SO}_2\text{---}$  からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の 2 価の電子吸引性基を挙げることができる。ここで、 $\text{---(CF}_2)_p\text{---}$  基の  $p$  は、1～10 の整数、好ましくは 2～8 の整数である。尚、電子吸引性基とは、ハメット (Hammett) 置換基常数がフェニル基の  $m$  位の場合、0.06 以上、 $p$  位の場合、0.01 以上の値となる基をいう。

## 【0033】

一般式(4)中の $R^1 \sim R^8$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、スルホン酸基、アシル基のいずれかである。ハロゲン原子としてはフッ素原子等を挙げることができ、アルキル基としては、メチル基、エチル基等を挙げることができ、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基を挙げることができ、アシル基としては、プロペニル基を挙げることができる。また、アリール基としてはフェニル基、ペンタフルオロフェニル基などを挙げることができる。

## 【0034】

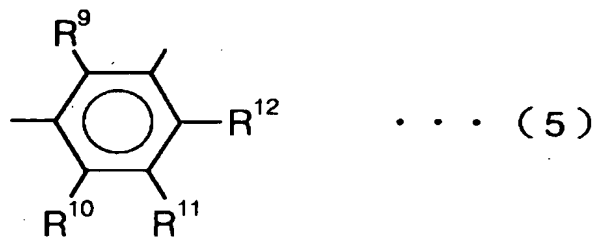
また、単位Aは、単位Aを含む様々な結合態様をとってもよく、例えば、一単位A-O-単位A-、一単位A-O-単位A-O-単位A-のように、複数の単位Aを少なくとも1つのエーテル結合で結合するようにしてもよい。エーテル結合を導入することにより、得られるポリマーの屈曲性を向上させることができる。

## 【0035】

次に、前記ポリアリーレン系重合体スルホン化物を構成する単位Bとしては、例えば、下記一般式(5)～(7)で表わされる芳香族単位の少なくとも1種を挙げることができる。

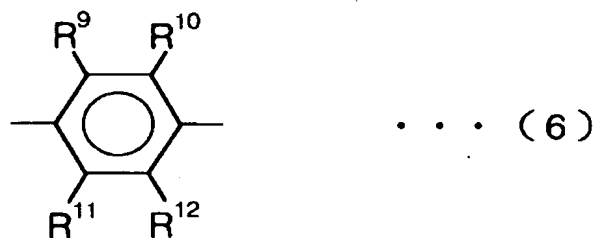
## 【0036】

【化5】



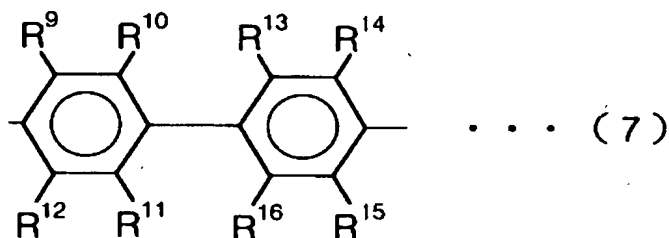
## 【0037】

【化 6】



【0038】

【化 7】



【0039】

ここで、 $R^9 \sim R^{16}$ は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基またはポリアリーレン生成の重合反応を阻害しない官能基を含む1価の有機基である。

【0040】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができ、アルキル基としては、メチル基、エチル基等を挙げることができ、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基等を挙げることができ、アリール基としては、プロペニル基などが、アリール基としてはフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等を挙げることができ、アリール基としては、フェニル基、ペンタフルオロフェニル基等を挙げることができる。

【0041】

また、ポリアリーレン生成の重合反応を阻害しない官能基を含む1価の有機基としては、例えば、アリールオキシ、アリールオキソ、アリールチオカルボニル

、アリアルオキシカルボニル、アリアルチオ、アリアルスルホン等を挙げることができる。前記有機基は、2つ以上の官能基を含む1価の有機基であってもよく、例えば、アリアルオキシアリアルオキシ、アリアルオキシアリアルスルホン、アリアルチオアリアルオキシ等を挙げることができる。さらに、前記有機基は、アリアル基を、アルキル基、アルキルアリアル基、アリアルアルキル基等に代えることもできる。

## 【0042】

前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物において、単位Aの量は5～70モル%、好ましくは7～60モル%、単位Bの量は30～95モル%、好ましくは40～93モル%である。単位Aの量が70モル%を超え、単位Bの量が30モル%未満であると、前記ポリアリーレン系重合体に導入されるスルホン酸基の量が少なく、このようなスルホン化物からなる高分子電解質膜を用いた電極構造体のQ値は $0.09\text{ C/cm}^2$ 以上となることができない。また、単位Aの量が5モル%未満で、単位Bの量が95モル%を超えると、前記ポリアリーレン系重合体に導入されるスルホン酸基の量が過剰になり、このようなスルホン化物からなる高分子電解質膜を用いた電極構造体のQ値は $0.18\text{ C/cm}^2$ 以下となることができない。

## 【0043】

前記ポリアリーレン系重合体スルホン化物は、前記一般式(4)で表わされる繰り返し構造単位(単位A)に対応するモノマー(以下、「モノマーA」と略記する)と、前記一般式(5)～(7)の群から選ばれた少なくとも1種の繰り返し構造単位(単位B)に対応するモノマー(以下、「モノマーB」と略記する)とを、遷移金属化合物を含む触媒系の存在下に、溶媒中で共重合し、次いでスルホン化剤を用いてスルホン化することにより合成することができる。

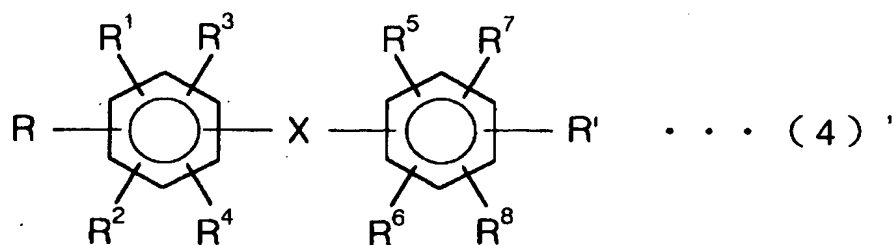
## 【0044】

前記モノマーAとしては、下記一般式(4)'で表わされる芳香族化合物を挙げることができる。

## 【0045】



【化 8】



【0046】

ここで、一般式(4)'中の、Xおよび $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は前記一般式(4)と同一である。また、 $\text{R} \sim \text{R}'$ は同一または異なり、フッ素原子を除くハロゲン原子、または $-\text{OSO}_2\text{Z}-$ で表わされる基である。Zは、アルキル基、ハロゲン化アルキル基もしくはアリール基を示す。

【0047】

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができ、アルキル基としては、メチル基、エチル基等を挙げることができ、ハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基等を挙げることができ、アリール基としては、フェニル基、p-トリル基等を挙げることができる。

【0048】

一般式(4)'で表わされるモノマーAの具体例としては、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、2,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジブロモベンゾフェノン、2,4'-ジブロモベンゾフェノン、3,3'-ジブロモベンゾフェノン、3,3'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジヨードベンゾフェノン、2,4'-ジヨードベンゾフェノン、3,3'-ジヨードベンゾフェノン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ケトン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ケトン、4,4'-ジクロロベンズアニリド、3,3'-ジクロロベンズアニリド、3,4'-ジクロロベンズアニリド、4,4'-ジブロモベンズアニリド、3,3'-ジブロモベンズアニリド、3,4'-ジブロモベンズアニリド、4,4'-ジヨードベンズアニリド、3,3'-ジヨードベンズアニリド、3,4'-ジヨードベンズアニリド、ビス(クロロフェニル)ジフルオロメタン

、ビス(クロロフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(クロロフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(クロロフェニル)デカフルオロペンタン、ビス(クロロフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(クロロフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(クロロフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(クロロフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(クロロフェニル)エイコサフルオロデカン、ビス(ブロモフェニル)ジフルオロメタン、ビス(ブロモフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(ブロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(ブロモフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(ブロモフェニル)デカフルオロペンタン、ビス(ブロモフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(ブロモフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(ブロモフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(ブロモフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(ブロモフェニル)エイコサフルオロデカン、ビス(ヨードフェニル)ジフルオロメタン、ビス(ヨードフェニル)テトラフルオロエタン、ビス(ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(ヨードフェニル)オクタフルオロブタン、ビス(ヨードフェニル)デカフルオロペンタン、ビス(ヨードフェニル)ドデカフルオロヘキサン、ビス(ヨードフェニル)テトラデカフルオロヘプタン、ビス(ヨードフェニル)ヘキサデカフルオロオクタン、ビス(ヨードフェニル)オクタデカフルオロノナン、ビス(ヨードフェニル)エイコサフルオロデカン、2, 2-ビス(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ブロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-ブロモフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、4-クロロ安息香酸-3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸-3-クロロフェニル、3-クロロ安息香酸-4-クロロフェニル、4-ブロモ安息香酸-4-ブロモフェニル、4-ブロモ安息香酸-3-ブロモフェニル、3-ブロ

モ安息香酸-3-ブロモフェニル、3-ブロモ安息香酸-4-ブロモフェニル、ビス(4-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(3-クロロフェニル)スルホキシド、ビス(4-ブロモフェニル)スルホキシド、ビス(3-ブロモフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヨードフェニル)スルホキシド、ビス(3-ヨードフェニル)スルホキシド、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-ブロモフェニル)スルホン、ビス(3-ブロモフェニル)スルホン、ビス(4-ヨードフェニル)スルホン、ビス(3-ヨードフェニル)スルホン、ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホン、ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)スルホン等を挙げることができる。

#### 【0049】

また、-単位A-O-単位A-の構造をつくる場合のモノマーAの具体例としては、4,4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ブロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ブロモベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ヨードベンゾイル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-メチルスルフォニロキシフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(3-クロロベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、3,4'-ビス(4-ブロモベンゾイルアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(3-ブロモベン

ゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-ブロモベンゾイルア  
 ミノ) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-ヨードベンゾイルアミノ) ジ  
 フェニルエーテル、3, 4' -ビス (4-ヨードベンゾイルアミノ) ジフェニル  
 エーテル、4, 4' -ビス (3-ヨードベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル  
 、3, 4' -ビス (3-ヨードベンゾイルアミノ) ジフェニルエーテル、4, 4'  
 ' -ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエー  
 テル、3, 4' -ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ジ  
 フェニルエーテル、4, 4' -ビス (3-トリフルオロメチルスルフォニロキシ  
 フェニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-トリフルオロメチルスル  
 フォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-メチルスル  
 フォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (4-メチルスル  
 フォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3-メチルスル  
 フォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-メチルスル  
 フォニロキシフェニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-クロロフェ  
 ニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (4-クロロフェニルス  
 ルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3-クロロフェニルスルホニ  
 ル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-クロロフェニルスルホニル) ジ  
 フェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-ブロモフェニルスルホニル) ジフェニ  
 ルエーテル、3, 4' -ビス (4-ブロモフェニルスルホニル) ジフェニルエー  
 テル、4, 4' -ビス (3-ブロモフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、  
 3, 4' -ビス (3-ブロモフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4'  
 ' -ビス (4-ヨードフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビ  
 ス (4-ヨードフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (3  
 -ヨードフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-ヨード  
 フェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4' -ビス (4-トリフルオ  
 ロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4'  
 -ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェ  
 ニルエーテル、4, 4' -ビス (3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェ  
 ニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3, 4' -ビス (3-トリフルオロメチ

ルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス  
 (4-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエーテル、3,  
 4'-ビス (4-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフェニルエー  
 テル、4, 4'-ビス (3-メチルスルフォニロキシフェニルスルホニル) ジフ  
 ェニルエーテル、3, 4'-ビス (3-メチルスルフォニロキシフェニルスルホ  
 ニル) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス (4-クロロフェニル) ジフェニル  
 エーテルジカルボキシレート、3, 4'-ビス (4-クロロフェニル) ジフェニ  
 ルエーテルジカルボキシレート、4, 4'-ビス (3-クロロフェニル) ジフェ  
 ニルエーテルジカルボキシレート、3, 4'-ビス (3-クロロフェニル) ジフ  
 ェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4'-ビス (4-ブロモフェニル) ジ  
 フェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4'-ビス (4-ブロモフェニル)  
 ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4'-ビス (3-ブロモフェニル)  
 ) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4'-ビス (3-ブロモフェニ  
 ル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4'-ビス (4-ヨードフェ  
 ニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4'-ビス (4-ヨードフ  
 ェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4'-ビス (3-ヨード  
 フェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4'-ビス (3-ヨード  
 フェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4'-ビス (4-トリ  
 フルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシ  
 レート、3, 4'-ビス (4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)  
 ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4'-ビス (3-トリフルオロメ  
 チルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3,  
 4'-ビス (3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエ  
 ーテルジカルボキシレート、4, 4'-ビス (4-オロメチルスルフォニロキシ  
 フェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、3, 4'-ビス (4-オロ  
 メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテルジカルボキシレート、4  
 , 4'-ビス (3-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフェニルエーテルジカ  
 ルボキシレート、3, 4'-ビス (3-メチルスルフォニロキシフェニル) ジフ  
 ェニルエーテルジカルボキシレート、4, 4'-ビス [ (4-クロロフェニル)

-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス[(4-クロロフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-クロロフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス[(3-クロロフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-ブロモフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス[(4-ブロモフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-ブロモフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス[(3-ブロモフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-ヨードフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス[(4-ヨードフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-ヨードフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス[(3-ヨードフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス[(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス[(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-メチルスルフォニロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、3, 4'-ビス[(4-メチルスルフォニロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-メチルスルフォニロキシフェニル)

)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、  
 3, 4'-ビス[(3-メチルスルフォニロキシフェニル)-1, 1, 1, 3,  
 3, 3-ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-  
 クロロフェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビ  
 ス[(3-クロロフェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、4,  
 4'-ビス[(4-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエー  
 テル、4, 4'-ビス[(3-クロロフェニル)ヘキサフルオロプロピル]ジフ  
 エニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-クロロフェニル)オクタフルオロブチ  
 ル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-クロロフェニル)オクタフル  
 オロブチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-クロロフェニル)デ  
 カフルオロペンチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-クロロフェ  
 ニル)デカフルオロペンチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-ブ  
 チルフェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[  
 (3-ブチルフェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、4, 4'  
 -ビス[(4-ブチルフェニル)ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル  
 、4, 4'-ビス[(3-ブチルフェニル)ヘキサフルオロプロピル]ジフェニ  
 ルエーテル、4, 4'-ビス[(4-ブチルフェニル)オクタフルオロブチル]  
 ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-ブチルフェニル)オクタフルオロ  
 ブチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-ブチルフェニル)デカフ  
 ルオロペンチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-ブチルフェニル  
 )デカフルオロペンチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-ヨード  
 フェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3  
 -ヨードフェニル)テトラフルオロエチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビ  
 ス[(4-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエーテル、4  
 , 4'-ビス[(3-ヨードフェニル)ヘキサフルオロプロピル]ジフェニルエ  
 ーテル、4, 4'-ビス[(4-ヨードフェニル)オクタフルオロブチル]ジフ  
 エニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-ヨードフェニル)オクタフルオロブチ  
 ル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(4-ヨードフェニル)デカフルオ  
 ロペンチル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[(3-ヨードフェニル)デ

カフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) オクタフルオロブチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) オクタフルオロブチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-トリフルオロメチルスルフォニロキシフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-メチルスルフォニロキシフェニル) テトラフルオロエチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-メチルスルフォニロキシフェニル) ヘキサフルオロプロピル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) オクタフルオロブチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-メチルスルフォニロキシフェニル) オクタフルオロブチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(4-メチルスルフォニロキシフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [(3-メチルスルフォニロキシフェニル) デカフルオロペンチル] ジフェニルエーテル等を挙げることができる。

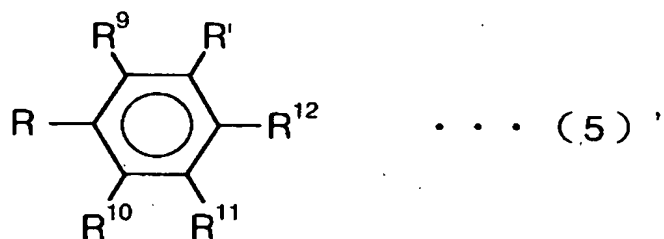
【0050】

前記モノマーBとしては、下記一般式(5)' ~ (7)' で表わされる芳香族化合物を挙げることができる。

【0051】

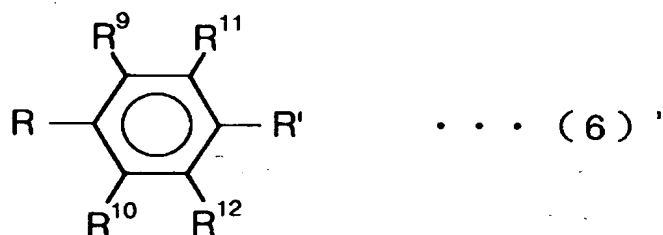


【化 9】



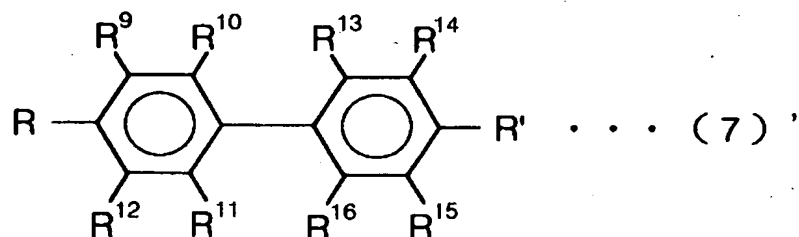
【0052】

【化 10】



【0053】

【化 11】



【0054】

ここで、一般式 (5)' ~ (7)' 中の X および R<sup>9</sup> ~ R<sup>16</sup> は前記一般式 (5) ~ (7) と同一であり、R ~ R' は一般式 (4)' と同一である。

【0055】

一般式 (5)' で表わされるモノマー B の具体例としては、m-ジクロロベンゼン、m-ジブロモベンゼン、m-ジヨードベンゼン、m-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 4-ジクロロトルエン、2, 4-ジブロモトルエン、2, 4-ジヨードトルエン、3, 5-ジクロロトルエン、3, 5-ジブロモトルエン、3, 5-ジヨードトルエン、2, 6-ジクロロトルエン、2, 6-ジブロモト

ルエン、2, 6-ジヨードトルエン、3, 5-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 6-ジメチルスルフォニロキシトルエン、2, 4-ジクロロベンゾトリフルオライド、2, 4-ジブロモベンゾトリフルオライド、2, 4-ジヨードベンゾトリフルオライド、3, 5-ジクロロベンゾトリフルオライド、3, 5-ジブロモベンゾトリフルオライド、3, 5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1, 3-ジブロモ-2, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゼン等を挙げることができる。

## 【0056】

また、一般式(6)'で表わされるモノマーBの具体例としては、4'-フェノキシ-2, 4-ジクロロベンゾフェノン、2, 5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン、p-ジクロロベンゼン、p-ジブロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、p-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 5-ジブロモトルエン、2, 5-ジヨードトルエン、2, 5-ジメチルスルフォニロキシベンゼン、2, 5-ジクロロ-p-キシレン、2, 5-ジブロモ-p-キシレン、2, 5-ジヨード-p-キシレン、2, 5-ジクロロベンゾトリフルオライド、2, 5-ジブロモベンゾトリフルオライド、2, 5-ジヨードベンゾトリフルオライド、1, 4-ジクロロ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、1, 4-ジブロモ-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン、1, 4-ジヨード-2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンゼン等を挙げることができる。

## 【0057】

また、一般式(7)'で表わされるモノマーBの具体例としては、4, 4'-ジブロモビフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジプロペニルビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジメチルスルフォニロキシ-3, 3', 5, 5'-テトラフルオロビフェニル、4, 4'-ジブロモオクタフルオロビフェニル等を挙げることができる。

## 【0058】

以上の一般式(5)'～(7)'で表わされるモノマーBのうち、前記溶媒に対する溶解性に優れ、高分子量化が可能であることから、4'-フェノキシ-2,5-ジクロロベンゾフェノン、4'-フェノキシ-2,4-ジクロロベンゾフェノン、4'-フェノキシフェニル-2,5-ジクロロベンゾエート、4'-フェノキシフェニル-2,4-ジクロロベンゾエートなどのジクロロ安息香酸誘導体が好ましく、特に一般式(4)'で表わされるモノマーAと共重合したときに耐クリープ性等の機械的強度に優れた高分子電解質が得られることから4'-フェノキシ-2,5-ジクロロベンゾフェノンが最も好ましい。

## 【0059】

前記一般式(4)'で表わされるモノマーAの少なくとも1種と、前記一般式(5)'～(7)'で表わされる芳香族化合物の群から選ばれた少なくとも1種のモノマーBとの共重合比は、前記単位Aと単位Bとの割合と同様である。すなわち、モノマーAの使用量は、5～60モル%、好ましくは7～50モル%、モノマーBの使用量は、40～95重量%、好ましくは50～93重量%である。但し、単位Aをエーテル結合で結合する場合、-単位A-O-単位A-の割合は、3～40モル%、好ましくは5～35モル%である。

## 【0060】

また、モノマーBとして一般式(5)'で表わされるものを用いる場合には、その割合は、モノマーA、Bの総計に対し、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の範囲とすることにより、モノマーA、Bの全体が前記溶媒に対する溶解性に優れたものとなり、高分子量化が可能となる。

## 【0061】

また、モノマーBとして一般式(6)'で表わされるものを用いる場合には、その割合は、モノマーA、Bの総計に対し、好ましくは10モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上の範囲とすることにより、モノマーA、Bの全体が前記溶媒に対する溶解性に優れたものとなり、高分子量化が可能となる。

## 【0062】

また、モノマーBとして一般式(7)'で表わされるものを用いる場合には、

その割合は、モノマー A、B の総計に対し、好ましくは 50 モル%以下、さらに好ましくは 30 モル%以下の範囲とすることにより、モノマー A、B の全体が前記溶媒に対する溶解性に優れたものとなり、高分子量化が可能となる。

## 【0063】

前記モノマー A、B の共重合によりポリアリーレン系重合体を製造する際に使用される触媒は、遷移金属塩を含む触媒系であり、遷移金属塩と、配位子と、還元剤とを必須成分とする。前記触媒系は、前記遷移金属化合物と、配位子とに代えて、予め配位子が配位された遷移金属またはその塩を用いてもよく、さらに重合速度を上げるために、所定の「塩」を添加してもよい。

## 【0064】

ここで、前記遷移金属塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート等のニッケル化合物、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム等のパラジウム化合物、塩化鉄、臭化鉄、ヨウ化鉄等の鉄化合物、塩化コバルト、臭化コバルト、ヨウ化コバルト等のコバルト化合物等を挙げることができる。

## 【0065】

また、前記配位子としては、トリフェニルホスフィン、2, 2'-ビピリジン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン等を挙げることができる。

## 【0066】

また、前記還元剤としては、例えば、鉄、亜鉛、マンガン、アルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、カルシウム等を挙げることができる。これらの還元剤は、有機酸などの酸に接触させることにより、より活性化して用いることができる。

## 【0067】

また、予め配位子が配位された遷移金属またはその塩としては、例えば、塩化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、臭化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、ヨウ化ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、硝酸ニッケルビス(トリフェニルホスフィン)、塩化ニッケル(2, 2' ビピリジン)、臭化ニ

ツケル (2, 2' ビピリジン)、ヨウ化ニッケル (2, 2' ビピリジン)、硝酸ニッケル (2, 2' ビピリジン)、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル、テトラキス (トリフェニルホスフィン) ニッケル、テトラキス (トリフェニルホスファイト) ニッケル、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム等を挙げることができる。

## 【0068】

また、重合速度を上げるために前記触媒系に添加する塩としては、フッ化ナトリウム、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム化合物、フッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム化合物、フッ化テトラエチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、硫酸テトラエチルアンモニウムなどのアンモニウム等を挙げることができる。

## 【0069】

前記触媒系における前記遷移金属塩、予め配位子が配位された遷移金属またはその塩の量は、前記一般式 (4)' ~ (7)' で表わされるモノマー A, B の総計 1 モルに対し、通常は 0.0001 ~ 10 モル、好ましくは 0.01 ~ 0.5 モルである。0.0001 モル未満では、重合反応が十分に進行せず、10 モルを超えると、得られたポリアリーレン系重合体の分子量が十分に大きくなることがある。

## 【0070】

前記触媒系において、前記遷移金属またはその塩に対する前記配位子の量は、前記遷移金属またはその塩 1 モルに対し、通常は 0.1 ~ 100 モル、好ましくは 1 ~ 10 モルである。0.1 モル未満では、触媒活性が不十分となり、100 モルを超えると、得られたポリアリーレン系重合体の分子量が十分に大きくなることがある。

## 【0071】

前記触媒系における還元剤の量は、前記一般式 (4)' ~ (7)' で表わされるモノマー A, B の総計 1 モルに対し、通常は 0.1 ~ 100 モル、好ましくは

1～10モルである。0.1モル未満では、重合が充分進行せず、100モルを超えると、得られたポリアリーレン系重合体の精製が困難になることがある。

## 【0072】

前記触媒系に、重合速度を上げるための前記塩を添加する場合、その添加量は、前記一般式(4)'～(7)'で表わされるモノマーA、Bの総計1モルに対し、通常は0.001～100モル、好ましくは0.01～1モルである。0.001モル未満では、重合速度を上げる効果が不充分であり、100モルを超えると、得られたポリアリーレン系重合体の精製が困難になることがある。

## 【0073】

重合溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクタム等を挙げることができる。前記重合触媒は、充分に乾燥してから用いることが好ましい。重合触媒中における前記一般式(4)'～(7)'で表わされるモノマーA、Bの総計の濃度は、通常、1～90重量%、好ましくは5～40重量%である。重合温度は、通常は0～200℃、好ましくは50～80℃であり、重合時間は、通常は0.5～100時間、好ましくは1～40時間である。

## 【0074】

前記ポリアリーレン系重合体の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、1,000～1,000,000、好ましくは1,500～200,000である。

## 【0075】

前記ポリアリーレン系重合体の構造は、例えば、赤外線吸収スペクトルの1230～1250  $\text{cm}^{-1}$ のC-O-C吸収、1640～1660  $\text{cm}^{-1}$ のC=O吸収等により、或いは核磁気共鳴スペクトル(1H-NMR)の6.8～8.0 ppmの芳香族プロトンのピークにより確認することができる。

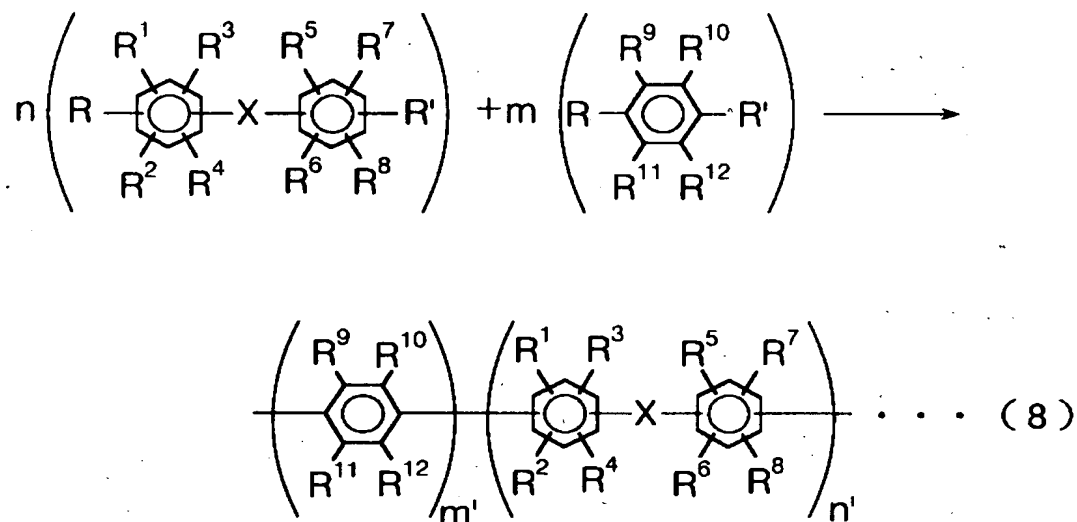
## 【0076】

ここで、例えば、前記一般式(4)'で表わされるモノマーAおよび一般式(6)'で表わされるモノマーBを用いて、前記一般式(4)および一般式(6)

で表わされる繰り返し構造単位（但し、スルホン酸基を有しない）からなる重合体を得る際の反応式は、次式（8）で示すことができる。

【0077】

【化12】



（但し、 $n$ 、 $m$ は1以上の整数、 $n'$ 、 $m'$ は0以上の整数であって  $n \geq n'$  かつ  $m \geq m'$  である）

【0078】

次に、前記ポリアリーレン系重合体は、無溶剤下、あるいは溶剤存在下で、無水硫酸、発煙硫酸、クロルスルホン酸、硫酸、亜硫酸水素ナトリウム等のスルホン化剤と、公知の条件で反応させることによりスルホン化物とすることができる。前記スルホン化に用いる溶剤としては、例えば、 $n$ -ヘキサン等の炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン系極性溶媒のほか、テトラクロロエタン、ジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。

【0079】

前記スルホン化の反応温度は特に制限はないが、通常は $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 100^\circ\text{C}$ である。また、前記スルホン化の反応時間は、通常は0.5～1000時間、好ましくは1～200時間である。

## 【0080】

前記スルホン化により得られるポリアリーレン系重合体スルホン化物中のスルホン酸基量は、重合体を構成する単位Bの1ユニットに対して、通常0.05～2個、好ましくは0.3～1.5個である。0.05個未満では、得られたポリアリーレン系重合体スルホン化物のプロトン伝導性が不十分なものとなり、2個を超えると、親水性が向上して水溶性ポリマーとなってしまうか、また水溶性に至らずとも熱水耐久性が低下する。

## 【0081】

尚、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物としては、単位Aがベンゾフェノン-4,4'-ジイル構造の芳香族化合物単位であって、単位Bが4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5-ジイル構造の芳香族化合物単位であるものが最も固体高分子型燃料電池の高分子電解質膜に適している。この場合、単位Aの割合が7～35モル%、単位Bの割合が65～93モル%であることが好ましく、さらには単位Aの割合が8～30モル%、単位Bの割合が70～92モル%であると最適である。また、前記ポリアリーレン系重合体のスルホン化物は、1.5～3.0 meq/gのイオン交換容量を有するものが好ましい。

## 【0082】

前記ポリアリーレン系重合体スルホン化物の構造は、赤外線吸収スペクトルの1030～1045 cm<sup>-1</sup>、1160～1190 cm<sup>-1</sup>のS=O吸収、1130～1250 cm<sup>-1</sup>のC-O-C吸収、1640～1660 cm<sup>-1</sup>のC=O吸収等により、或いは核磁気共鳴スペクトル(1H-NMR)の6.8～8.0 ppmの芳香族プロトンのピークにより確認することができる。

## 【0083】

前記高分子電解質膜は、例えば、前記ポリアリーレン系重合体スルホン化物を有機溶媒に溶解して均一溶液とした後、得られた均一溶液を平坦な型にキャストし乾燥させることにより製造することができる。前記有機溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶剤を挙げることができる。また、前記高分子電解質膜は、前記キャスト法のほか、溶融成形等



によっても製造することができる。

【0084】

次に、実施例及び比較例を示す

【0085】

【実施例1～4及び比較例1，2】

まず、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位に対応するモノマーAとしての4，4'-ジクロロベンゾフェノンと、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位に対応するモノマーBとしての2，5-ジクロロ-4-フェノキシベンゾフェノンとを、1：9のモル比で用意し、ヨウ化ナトリウム、ビストリフェニルホスフィンニッケルジクロライド、トリフェニルホスフィン、亜鉛からなる触媒系と共に、N-メチルピロリドンで溶媒として、還流管及び三方コックを取り付け窒素置換した三口フラスコ中、窒素雰囲気下に70℃のオイルバスで加熱して重合させた。前記触媒系において、各組成物の前記モノマーA，Bの総計に対する割合は、ヨウ化ナトリウム13モル%、ビストリフェニルホスフィンニッケルジクロライド3モル%、トリフェニルホスフィン40モル%、亜鉛240モル%である。

【0086】

反応開始から、20時間後、重合反応液をN-メチルピロリドンで希釈した後、該重合反応液を1：10塩酸/メタノール溶液に注ぎ、ポリマーを析出させた。前記ポリマーを洗浄後、ろ過、真空乾燥して、白色の粉末を得た。このポリマーの重量平均分子量は16万であった。

【0087】

前記重合反応で得られたポリマーに濃硫酸を加え、室温で数時間～数十時間攪拌しスルホン化反応を行った。反応後、反応溶液を大量の純水中に注ぎ、スルホン化ポリマーを析出させた。pH7になるまでポリマーの水洗浄を続け、ろ過後、スルホン化ポリマーを回収し、90℃で真空乾燥することにより第1の高分子電解質を得た。この高分子電解質は、赤外吸収スペクトル及び核磁気共鳴スペクトルにより、次式(9)で示される(4'-フェノキシベンゾフェノン-2，5-ジイル)(ベンゾフェノン-4，4'-ジイル)共重合体スルホン化物である

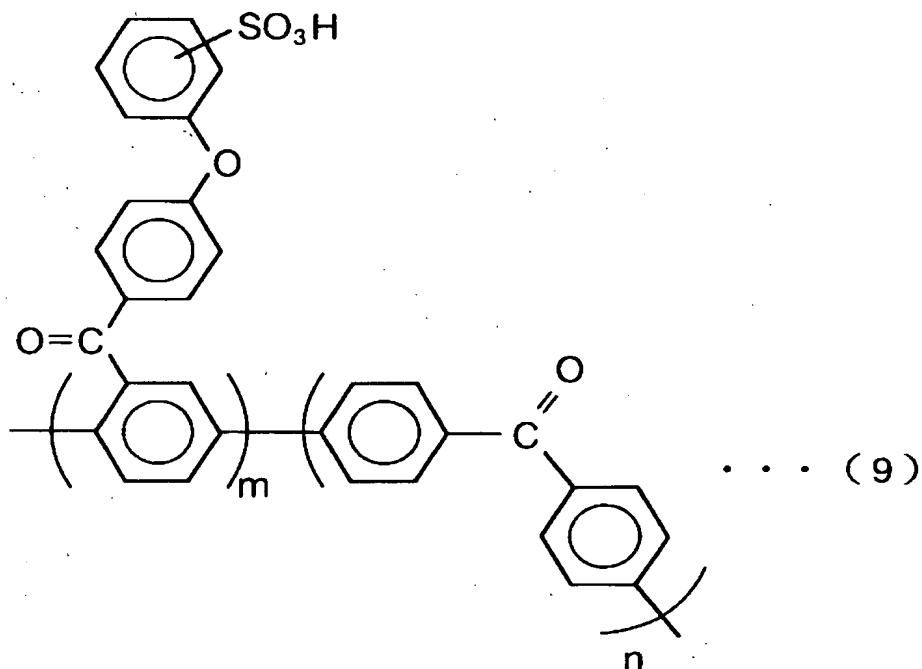
ことが確認された。

【0088】

得られた（4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5-ジイル）（ベンゾフェノン-4,4'-ジイル）共重合体スルホン化物のイオン交換容量は、前記スルホン化反応の反応時間により、1.5～3.0 meq/g の範囲に分散していた。

【0089】

【化13】



【0090】

次に、それぞれ異なるイオン交換容量を備える複数の（4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5-ジイル）（ベンゾフェノン-4,4'-ジイル）共重合体スルホン化物と、N-メチルピロリドンとを、92：2の重量比で均一に混合し、複数の（4'-フェノキシベンゾフェノン-2,5-ジイル）（ベンゾフェノン-4,4'-ジイル）共重合体スルホン化物溶液を調製した。次に、前記複数の溶液をそれぞれ平坦な型にキャストし乾燥させるキャスト法により、複数の高分子電解質膜3を作製した。前記高分子電解質膜3は、いずれも乾燥膜厚50 μmであった。

## 【0091】

次に、図1示のように、前記複数の高分子電解質膜3を、それぞれ酸素極1及び燃料極2で挟持し、80～180℃、5MPa、1回当たり2分間の条件で数回のホットプレスを行い、電極構造体を製造した。

## 【0092】

ここで、前記酸素極1及び燃料極2は次のようにして製造した。まず、カーボンブラック及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子をカーボンブラック：PTFE＝4：6の重量比で混合し、エチレングリコールに均一に分散させてなるスラリーをカーボンペーパー6の片面に塗布し、乾燥させて下地層7を形成し、カーボンペーパー6と下地層7とからなる拡散層4を製造した。

## 【0093】

次に、カーボンブラック（ファーンズブラック）に白金粒子を1：1の重量比で担持させた触媒粒子を、前記（4'-フェノキシベンゾフェノン-2，5-ジイル）（ベンゾフェノン-4，4'-ジイル）共重合体スルホン化物溶液（イオン交換容量2.2meq/g）をイオン伝導性バインダーとして、触媒粒子：イオン伝導性バインダー＝8：5の重量比で均一に分散し、触媒ペーストを作製した。尚、本実施例では、前記イオン伝導性バインダーとして前記（4'-フェノキシベンゾフェノン-2，5-ジイル）（ベンゾフェノン-4，4'-ジイル）共重合体スルホン化物溶液を使用した。市販のパーフルオロアルキレンスルホン酸系高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））の溶液を用いてもよい。

## 【0094】

次に、拡散層4の下地層7上に、前記触媒ペーストを白金量が0.5mg/cm<sup>2</sup>となるようにスクリーン印刷し、60℃、10分間の乾燥及び120℃の減圧乾燥を行って、空気極1、燃料極2とした。

## 【0095】

次に、前記高分子電解質膜3を用いて製造した複数の電極構造体について、次のようにして電極構造体の面積当たりの電荷量（Q値）を測定した。

## 【0096】

Q値は、図2示の装置を用いて測定する。図2示の装置は、高分子電解質膜3の片面のみに図1示の酸素極1及び燃料極2と同一の構成の電極11を設けたものを、水槽12の底部に配設し、水槽12に収容されたpH1の硫酸水溶液13に、電極11の高分子電解質膜3を接触させるようにしたものである。図2の装置は、硫酸水溶液13中に浸漬された参照極14と対照極15とを備え、参照極14、対照極15、電極11の拡散層4はそれぞれポテンシオスタッド16に接続されている。また、電極11は、図1示の酸素極1の酸素通路1aまたは燃料極2の燃料通路2aに対応してガス通路11aを備えており、ガス通路11aに流通される窒素ガスと接触自在に構成されている。

## 【0097】

図2の装置では、ポテンシオスタッド16により拡散層4と硫酸水溶液13間に電圧をかけると、硫酸水溶液13中のプロトンが高分子電解質膜3を透過して電極11に達し、電子の授受を行う。すなわち、プロトンが触媒層7中の白金表面に接触することにより白金からプロトンに電子が渡される。また、逆電圧をかけた場合は、吸着した水素原子から電子が白金に渡されプロトンとして硫酸水溶液中に拡散する。尚、図2の装置では、電極11中の触媒層7における白金量を $0.5\text{ mg/cm}^2$ としている。

## 【0098】

そこで、電圧を $-0.1\text{ V}$ から $0.7\text{ V}$ まで連続的に変化させたときのプロトンの吸着側のピーク面積（図3に斜線部として示す）を電荷量とし、該電荷量を電極11の面積で除することにより、Q値を求めた。ここで、Q値は電極11の単位面積当たりの電荷量（ $\text{C/cm}^2$ ）を示す。

## 【0099】

次に、前記のようにして測定されたQ値が、 $0.05\text{ C/cm}^2$ （比較例1）、 $0.09\text{ C/cm}^2$ （実施例1）、 $0.12\text{ C/cm}^2$ （実施例2）、 $0.14\text{ C/cm}^2$ （実施例3）、 $0.18\text{ C/cm}^2$ （実施例4）、 $0.20\text{ C/cm}^2$ （比較例2）である6個の電極構造体について、次のようにして発電電位及び不良率の測定を行い、性能を比較した。

## 【0100】

## (1) 発電電位の測定

前記各電極構造体を単セルとし、酸素極 1 に空気を流通するとともに燃料極 2 に純水素を流通して発電を行い、電流密度  $0.2 \text{ A/cm}^2$  時のセル電位を測定した。発電条件は両極とも、圧力  $100 \text{ kPa}$ 、利用率  $50\%$ 、相対湿度  $50\%$ 、及び温度  $85^\circ\text{C}$  とした。

【0101】

## (2) 不良率の測定

前記電極構造体を単セルとし、一方の電極にヘリウムガスを  $0.5 \text{ kPa}$  の圧力で導入すると、前記ポリアリーレン重合体の高分子構造の一部が熱分解し、ピンホール等の欠陥を生じている場合には、該欠陥を介してヘリウムガスが他方の電極に漏出する。そこで、他方の電極に漏出するヘリウムガスの量を測定し、 $0.1 \text{ ミリリットル/cm}^2 \cdot \text{分}$  以上のものを不良とした。各電極構造体  $100$  個について、前記不良の有無を検査し、次式により不良率 (%) を算出した。

【0102】

$$\text{不良率 (\%)} = (\text{不良個数} / \text{全数}) \times 100$$

但し、前記不良率の測定においては、耐熱性を調べるために、電極構造体を  $120^\circ\text{C}$  の温度条件下で  $3$  時間保持した後に測定を行った。

【0103】

表 1 に、各電極構造体の測定結果を示す。

【0104】

【表 1】

	Q 値 ( $\text{C/cm}^2$ )	発電電位 (V)	不良率 (%)
比較例 1	0.05	0.62	1 未満
実施例 1	0.09	0.71	1 未満
実施例 2	1.12	0.79	1 未満
実施例 3	1.14	0.81	1 未満
実施例 4	1.18	0.80	1 未満
比較例 2	1.20	0.82	11

【 0 1 0 5 】

表 1 から、 $Q$  値が  $0.09 \sim 0.18 \text{ C/cm}^2$  の範囲にある実施例 1 ～ 4 の電極構造体は、 $Q$  値が  $0.09 \text{ C/cm}^2$  未満の比較例 1 に比較して、発電電位が高いことが明らかである。また、 $Q$  値が  $0.18 \text{ C/cm}^2$  を超える比較例 2 の電極構造体は、見かけ上は実施例 1 ～ 4 の電極構造体より高い発電電位を備えるが、実施例 1 ～ 4 の電極構造体に比較して不良率が著しく高く、高分子電解質膜の高分子構造に熱分解が生じていることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の固体高分子型燃料電池に用いる電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

【図 2】

電極構造体の単位面積当たりの電荷量を測定する装置の構成を示す説明図。

【図 3】

図 2 の装置による電極の単位面積当たりの電荷量の測定例を示すグラフ。

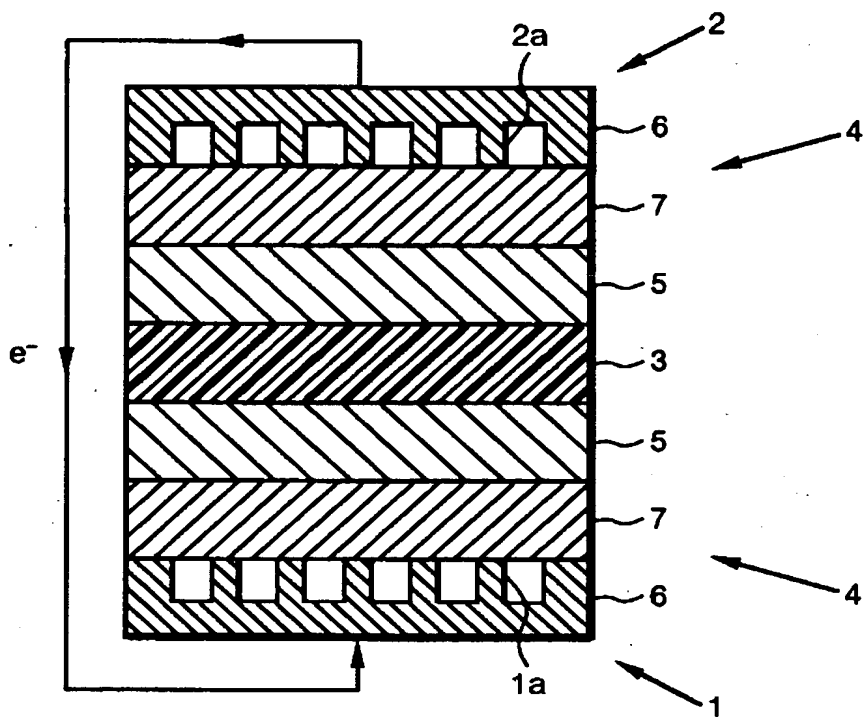
【符号の説明】

1, 2 … 電極、 3 … 高分子電解質膜。

【書類名】 図面

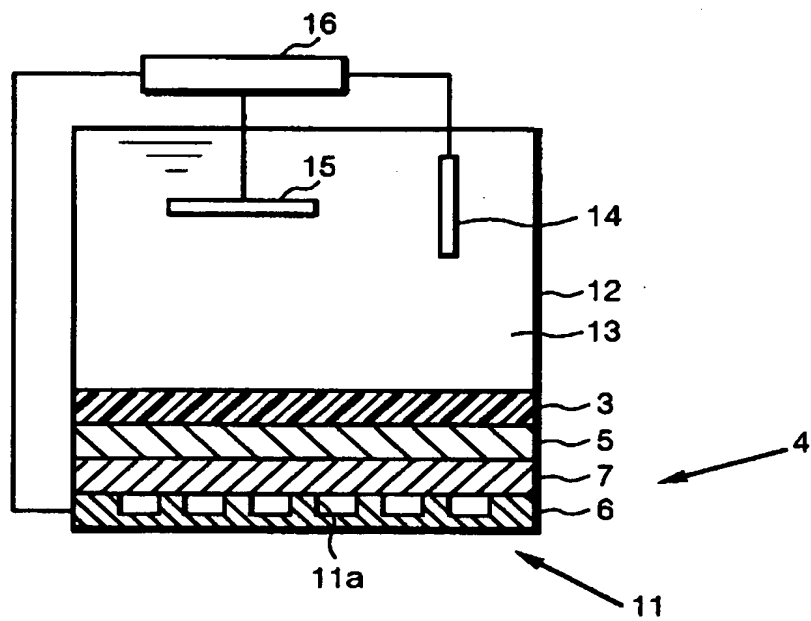
【図 1】

FIG. 1



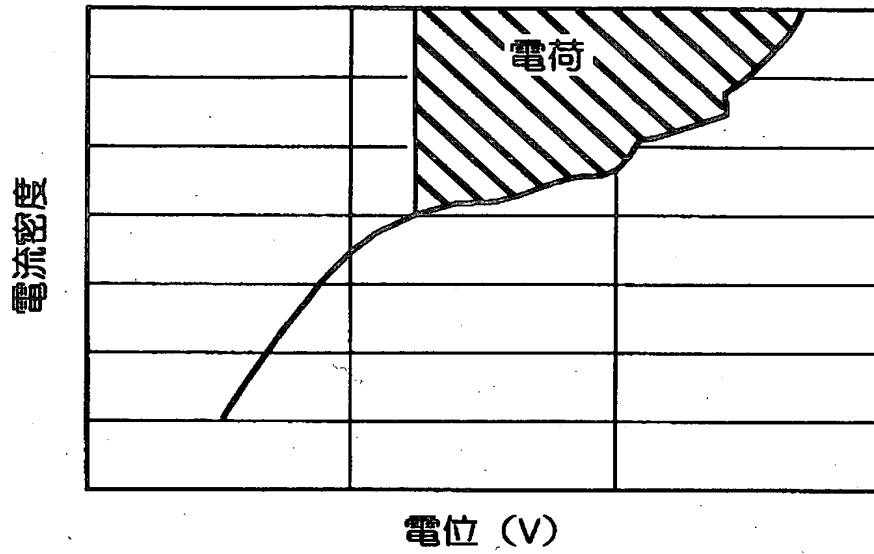
【図 2】

FIG. 2



【図 3】

FIG. 3





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ホットプレスを行っても固体高分子型燃料電池の発電性能が低下することのない電極構造体及び優れた発電性能を備える固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 一对の電極 1, 2 と両電極 1, 2 に挟持された電解質膜 3 とが一体的に結合されている。電解質膜 3 は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位とからなるポリアリーレン系重合体を、所定条件下に測定された電極構造体の単位面積当たりの電荷量（Q 値）が  $0.09 \sim 0.18 \text{ C/cm}^2$  の範囲になるようにスルホン化した高分子電解質膜である。電解質膜 3 は、主鎖に電子吸引性基を有する芳香族化合物単位 5 ～ 70 モル%と、主鎖に電子吸引性基を有さない芳香族化合物単位 30 ～ 95 モル%とからなるポリアリーレン系重合体のスルホン化物からなる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日	1990年 9月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名	本田技研工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社